

Doc. 1-1 on ss 5 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Motor and turbine fuels - contg. water and purified non-ionic emulsifier based on polyoxyalkylene glycol ethers giving improved dispersion and stability

Patent Number : DE2854437

International patents classification : C10L-001/32

*** Abstract :**

DE2854437 A Hydrocarbon fuels contain water and opt. an alcohol, with a nonionic emulsifier contg. <1000 ppm. salt and <1 wt.% polyalkylene glycol ether. Pref. amts. are (a) 55-97 wt.% of hydrocarbon, usually petrol or diesel oil, (b) 0.5-40% water (free from salts forming anions), (c) 0-30% monohydric alcohol with 1-8C atoms, (d) 0.5-6% nonionic emulsifier, and (e) 0.1-4.8% fatty acid monoglyceride, adduct of 1-3 mol. ethylene oxide or a fatty amide, or mixts. of these, or a fatty acid partial ester of a polyhydric alcohol. Used in petrol, diesel, rotary piston or turbine motors. Dispersion of water in the fuel is improved and sepn. into layers prevented. Fuel consumption and emission of pollutants are reduced, and use of lead tetra-alkyls and scavengers eliminated. Resistivity is reduced from around 1012 to below 1010 ohm-cm, preventing electrostatic charging.

*** Publication data :**

Patent Family : DE2854437 A 19800626 DW1980-27 *
EP--12292 A 19800625 DW1980-27 Ger DSR: AT BE CH DE
FR GB IT LUNL SE
BR7908184 A 19800722 DW1980-32
JP55082190 A 19800620 DW1980-32
ZA7906800 A 19801013 DW1981-05
DD-147683 A 19810415 DW1981-28
US4295859 A 19811020 DW1981-45
EP--12292 B 19820120 DW1982-04 Eng DSR: AT BE CH DE
FR GB IT LUNL SE
DE2961910 G 19820304 DW1982-10
CA1137314 A 19821214 DW1983-03
Priority n° : 1978DE-2854437 19781216
Covered countries : 16
Publications count : 10
Cited patents : DE2210856; DE2633462; JP49124102;
JP52069909; JP63004007; US3876391 3.Jnl.Ref
Additional words : POLYETHER POLYGLYCOL

*** Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (FARB) BAYER AG
Inventor(s) : BOEHMKE G

*** Accession codes :**

Accession N° : 1980-46368C [27]

*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: A05-H01 A10-E07A
A10-E08A A12-T03B H06-B
Derwent Classes : A95 H06

*** Update codes :**

Basic update code :1980-27
Equiv. update code :1980-27; 1980-32;
1981-05; 1981-28; 1981-45; 1982-04; 1982-
10; 1983-03



Int. Cl. 3 Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

OL 1/32

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 54 437 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 54 437

21

Aktenzeichen:

P 28 54 437.8

22

Anmeldetag:

16. 12. 78

23

Offenlegungstag:

26. 6. 80

24

Unionspriorität:

25 26 27

28

Bezeichnung:

Kraftstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

29

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

30

Erfinder:

Boehmke, Günther, Dr., 5090 Leverkusen

31

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 26 33 462
FR 23 85 437
GB 15 25 377
JP 1 51 305-77
JP 1 09 507-77
JP 1 09 505-77
US 40 46 519
US 35 27 581

Diesel/Wann

C₇₋₈ FA

etw. FA 2EO

etw. FS Brind

DE 28 54 437 A 1

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, die Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte nichtionische Emulgator weniger als 1000 ppm Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polyalkylenglykoläther enthält.
2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend
- 55 - 97 Gew.-% ✓ eines Kohlenwasserstoffgemisches, wie es im allgemeinen als Benzin oder als Dieselöl eingesetzt wird,
- 0,5 - 40 Gew.-% ✓ Wasser (frei von anionischen rückstandsbildenden Salzen),
- 0 - 30 Gew.-% ✓ einwertiger Alkohole, gerad- oder verzweigt-kettig von C₁-C₈,
- 0,5 - 6 Gew.-% ↓ eines von den Polyglykoläther- und Salzanteilen gereinigten nichtionischen Emulgators,
- 0,1 - 4,8 Gew.-% ↓ eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts von 1-3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol eines Fettsäureamids oder eines Gemisches hiervon, oder eines Fettsäurepartialesters eines Polyalkohols.
3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend als gereinigte nichtionische Emulgatoren Oxyäthylierungsprodukte von Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen, von Alkylglykolen-1,2, von Fettsäuren, Fettsäureamiden, Fettaminen, synthetischen Fettsäuren,

Le A 19 326

ORIGINAL INSPECTED

030026/0256

Harzsäuren, Naphthensäuren, ferner von Alkyl-
phenolen von Aralkylphenolen mit 1 - 30 Mol
Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, oder von
Veresterungsprodukten von Fettsäuren mit Glycerin,
5 oder von Polyalkoholen.

4. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 - 3, in denen der
nichtionische Emulgator dadurch von den Salz- und
Polyalkylenglykoläther-Anteilen gereinigt worden
ist, daß der nichtionische Emulgator in einem
10 organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungs-
mittel gelöst und mit Wasser und gegebenenfalls
Säure(zur Neutralisation basischer Anteile)behand-
elt wurde, wonach die wäßrige Schicht abgetrennt
und der Emulgator durch Entfernung des organischen
15 Lösungsmittels in gereinigter Form gewonnen wurde.

5. Verfahren zur Herstellung von Wasser, einen nicht-
ionischen Emulgator und gegebenenfalls einen
Alkohol enthaltenden Kraftstoffen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man für die in an sich bekannter
20 Weise erfolgende Herstellung einen nichtionischen
Emulgator einsetzt, der weniger als 1000 ppm
Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polyalkylen-
glykoläther enthält.

6. Verwendung von Kraftstoffen gemäß Anspruch 1 für
25 Ottomotoren, Dieselmotoren, Rotationskolben-
maschinen oder Turbinen.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Dz/Cr

15. DEZ. 1978

Kraftstoffe, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre
Verwendung.

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungs-
kraftmaschinen wie Otto- und Dieselmotoren sowie Ro-
tationskolbenmaschinen und Turbinen, die in den für
die jeweiligen Aggregate üblichen Treibstoffen Emul-
5 gatoren bzw. Emulgatormischungen und Wasser sowie
gegebenenfalls Alkohole enthalten; ferner betrifft die
Erfindung ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung.

Es ist seit langem bekannt, daß die Verbrennung von
10 Kraftstoffen, wie sie z.B. in Otto-, Diesel- und Wan-
kelmotoren ausgenutzt wird, durch Wasser verbessert
wird. Dabei wurde sowohl vorgeschlagen, Wasser in den
Verbrennungsraum zu düsen als auch in Emulsionsform
mit dem Treibstoff einzubringen. Letzteres ist in den
15 DOS'en 15 45 509 und 26 33 462 beschrieben worden.

Le A 19 326

030026/0256

5 Beim Trennen der Emulsionen treten im allgemeinen zwei Schichten auf, die aus einer Wasser-in-Öl-Emulsion und einer Öl-in-Wasser-Emulsion bestehen. Letztere enthält jedoch den überwiegenden Anteil des Wassers und außerdem ist besonders diese Schicht in ihrer Viskosität von der Temperatur abhängig. Unter 5°C ist die Durchgängigkeit durch die Filter und Düsen im allgemeinen nicht mehr gegeben.

10 Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß die Neigung zur Trennung von Emulsionen, insbesondere der W/O-Emulsionen, vermieden werden kann, wenn aus den nichtionischen Emulgatoren die Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Polyalkylenglykoläthern und aus dem Katalysator stammenden Salzen bestehen, entfernt werden.
15 Dies wirkt sich besonders auf Wasser-in-Öl-Emulsionen niedriger Viskosität aus, während die Erscheinung naturgemäß bei Emulsionen hoher Viskosität (z.B. Lotionen und Cremes) kaum ins Gewicht fällt.

20 Es wurden dementsprechend Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltende Kraftstoffe gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der eingesetzte nichtionische Emulgator weniger als 1000 ppm Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polyalkylenglykoläther enthält.

Le A 19 326

930026/0256

- Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasser, einen nichtionischen Emulgator und gegebenenfalls einen Alkohol enthaltenden Kraftstoffen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man für die in an sich
- 5 bekannter Weise erfolgende Herstellung einen nicht-ionischen Emulgator einsetzt, der weniger als 1000 ppm Salzanteile und weniger als 1 Gew.-% Polyalkylenglykol-äther enthält.

- Als nichtionische Emulgatoren seien beispielweise
- 10 Emulgatoren vom Alkyläther-, Alkancarbonsäureester-, Alkancarbonamid- oder Alkylamin-Typ genannt. Im einzelnen seien genannt die Oxyäthylierungsprodukte von Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen, von Alkylglykolen-1,2, von Fettsäuren, Fettsäureamiden, Fettaminen, synthe-
- 15 tischen Fettsäuren, Naphthensäuren, Harzsäuren, ferner von Alkylphenolen, von Aralkylphenolen mit 1 - 30 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid, oder von Veresterungsprodukten von Fettsäuren mit Glycerin, oder von Polyalkoholen.
- 20 Die nichtionischen Emulgatoren werden beispielsweise erhalten durch Umsetzung von 2 - 50 Mol Äthylenoxid oder Äthylenoxid und Propylenoxid mit (a) einem Alkohol mit 8 - 22 C-Atomen, der geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann, mit (b) einem
- 25 Alkylglykol-1,2 mit 10 - 22 C-Atomen, mit (c) einer Fettsäure mit 10 - 22 C-Atomen, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann, mit (d) einem Alkylphenol, wie Nonyl- oder Dodecylphenol oder Aralkylphenolen oder mit (e) Fetten, wie
- 30 Ricinusöl, Kokosfett, Palmöl, Talgfett oder Schweinefett, Sonnenblumenöl, Safloröl, Olivenöl.

Le A 19 326

030026/0256

Ausführliche Beschreibungen dieser erfindungsgemäß einzusetzenden nichtionischen Emulgatoren sind in N.Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte. Ihre Herstellung, Eigenschaften, Anwendung und Analyse", 5 Stuttgart 1976, und M.J.Schick, "Nonionic Surfactants", M. Dekker, New York, 1976, zu finden.

10 Kennzeichnend für die Erfindung ist jedoch, daß nur gereinigte nichtionische Emulgatoren verwendet werden, die frei sind von Polyglykoläthern und Katalysatorsalzen, die im allgemeinen im Herstellungsprozeß durch Nebenreaktionen mit Verunreinigungen oder Feuchtigkeit entstehen können. Die durch Umesterung bei der Oxi-
15 äthylierung der Fettsäuren oder Triglyceride (natürliche Fette) entstehenden Polyglykoläther müssen ebenfalls entfernt werden, da sie allein aus Wahrscheinlichkeitsgründen in größeren Mengen (5 - 18 %) enthalten sind. Als Reinigungsmethoden zur Entfernung der genannten Anteile sind alle dem Fachmann geläufigen Verfahren geeignet.

20 Zur Reinigung kann die Eigenschaft der nichtionischen Emulgatoren genutzt werden, sich beim Erhitzen aus wäßriger Lösung abzuscheiden. Wenn eine Mischung des Wassers mit Emulgator im Verhältnis 1:1 auf 90 - 100°C erhitzt wird, scheidet sich eine wasserhaltige ca.
25 65 %-ige Emulgatorschicht unten ab und eine oben abgeschiedene, wäßrige Schicht enthält die Polyglykoläther und die Katalysatorsalze. Die Alkalität aus dem Oxiäthylierungskatalysator (KOH, NaOH) wird mit Vorteil vor der Abtrennung durch Neutralisierung mit Schwefelsäure oder Essigsäure beseitigt. Diese Arbeitsweise
30 entspricht etwa der in der DE-PS 828 839. Die Emulgatoren enthalten nach der Trocknung weniger als 0,01 %

Le A 19 326

030026/0256

Salze (von vorher 0,3 - 0,5 %) und vorzugsweise weniger als 0,5 % Polyäthylenglykol (von vorher 3 - 8 %).

Noch weniger aufwendig, aber genauso wirksam ist eine Reinigung über ein organisches, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, z.B. Toluol, bei der Emulgator und Lösungsmittel etwa im Verhältnis 1:1 gemischt werden. In die Lösung werden 5 - 10 Gew.-% Wasser und eventuell Säure, (wie z.B. Schwefelsäure oder Essigsäure) zur Neutralisation basischer Anteile eingerührt. Beim Stehen oder Separieren über eine Zentrifuge trennt sich eine wäßrige Schicht unten ab. Diese enthält den Polyglykoläther und die Salze. Da diese Lösung ca. 50 - 60 %ig ist, läßt sie sich durch Verbrennung leicht beseitigen. Die Toluolschicht kann vollständig vom Wasser und Toluol befreit werden. Es ist aber auch für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck möglich, durch azeotrope Abdestillation des Wassers die Toluol-Emulgator-Lösung zu trocknen und diese einzusetzen. Beispielsweise können die erfindungsgemäß einzusetzenden nichtionischen Emulgatoren nach dem Verfahren der Anmeldung P (Le A 19 284) gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen Treibstoffe enthalten beispielsweise

- | | | |
|----|------------|---|
| 25 | 55 - 97 % | eines Kohlenwasserstoffgemisches, wie es im allgemeinen als Benzin oder als Dieselöl eingesetzt wird, |
| | 0,5 - 40 % | Wasser (frei von anionischen rückstandsbildenden Salzen), |
| 30 | 0 - 20 % | einwertiger Alkohole, gerad- oder verzweigt-kettig von C ₁ -C ₈ , |

Le A 19 326

030026/0256

- 0,5 - 6 % eines von den Polyglykoläther- und Salzanteilen gereinigten nichtionischen Emulgators,
- 5 0,1 - 4 % eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts von 1 - 3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol eines Fettsäureamids oder eines Gemisches hiervon, oder eines Fettsäurepartialesters eines Polyalkohols.

(Alle hier gemachten %-Angaben sind Gewichtsprozente.)

- 10 Bevorzugt ist eine Kraftstoffzusammensetzung mit 0,5 - 3 Gew.-% gereinigtem nichtionischen Emulgator und mit 0,1 - 2,5 Gew.-% eines Fettsäuremonoglycerids, eines Addukts aus 1 - 3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid oder eines Gemisches davon, oder eines Fettsäurepartialesters von Polyglykolen.
- 15

Die in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen die für diesen Zweck üblichen Gemische, wie sie mit ihren physikalischen Daten in der DIN-Vorschrift 51 600 oder in der

20 United States Federal Specification VV-M-561 a-2, 30. Oktober 1954, gekennzeichnet sind. Es sind aliphatische Kohlenwasserstoffe vom gasförmigen, gelösten Butan bis zu C₂₀-Kohlenwasserstoffen (als Restfraktion des Dieselöls), z.B. cycloaliphatische, olefinische

25 und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, natürliche naphthenbasische oder raffinierte technische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine Bleialkyle und ähnlich giftige Additive.

Von den niederen Alkoholen wird in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen Gebrauch gemacht, um die Spontanität der Emulsion, die Kältestabilität und die Temperaturabhängigkeit bei der Emulgierung des Wassers zu steuern. Die Spontanität läßt sich im allgemeinen mit Hilfe von Mischemulgatoren verschiedener Ionogenität hervorrufen. Da in einem Motorentreibstoff aus Korrosionsgründen Wasser-Öl-Emulsionen Verwendung finden und weil nur nichtionische Emulgatoren mit einiger Sicherheit verwendet werden können, muß es als ausgesprochen überraschend bezeichnet werden, daß mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren spontane Wasser-in-Öl-Emulsionen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe weisen infolgedessen eine erheblich verbesserte Kältestabilität auf, die nicht nur darin besteht, daß die Bildung von Eiskristallen verhindert wird, sondern auch auf das Nichtzustandekommen von Gelstrukturen, die einen unkontrollierten Viskositätsanstieg verursachen können, zurückzuführen ist.

Als Alkohole seien geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole sowie cycloaliphatische Alkohole genannt wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Hexylalkohol, 1,3-Dimethyl-butanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Octanol, 2-Äthylhexanol. Auch Gemische dieser Alkohole sind gut verwendbar. Bevorzugt werden technisch gut zugängliche Alkohole eingesetzt, z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, iso-Butanol, 2-Äthylhexanol.

Die erfindungsgemäße Kraftstoff-Emulsion wird in an sich bekannter Weise durch Verrühren des Wassers in die Lösung des gereinigten Emulgators in dem gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Kohlenwasserstoff hergestellt, wobei vorzugsweise keine weitere Verteilungs-
5 energie liefernden Maschinen eingesetzt werden. In einer Abwandlung hiervon kann der Emulgator, wahlweise auch der Alkohol, auf Benzin und/oder Wasser verteilt werden.

10 Die Fettsäure-monoglyceride werden sowohl zur Erniedrigung der Viskosität des Systems, als auch zur Emulsionsstabilisierung herangezogen. Aufgrund des Herstellungsverfahrens sind darin oft noch nennenswerte Mengen Glycerin (Polyglycerin) enthalten. Diese Anteile
15 müssen auch durch eine Reinigung entfernt werden. Dementsprechend sind Glycerin und Polyglycerin ebenfalls als Polyalkylenglykoläther zu betrachten, die aus dem erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgator bis auf einen Restgehalt von weniger als 1 Gew.-% zu entfernen sind.
20

Die Fettsäureamid-Äthylenoxid-Addukte können durch direkte Amidierung oder durch Esterspaltung mit Äthanolamin erhalten werden. Besonders leicht zugänglich ist ein Gemisch aus Monoäthanolamid und Mono-
25 glycerid, das durch Reaktion von 1 Mol Triglycerid mit 2 Mol Äthanolamin bei 160 - 180°C in 3 - 5 Stunden erhalten wird.

11
- 8 -

Die Monoäthanolamide dienen zur Viskositätserniedrigung, zur Emulsionsstabilisierung, zusätzlich aber zum Korrosionsschutz und im Zusammenspiel mit den Emulgatoren als Vergaser-Reinigungsmittel (Detergents).

In den erfindungsgemäßen Kraftstoffen wird durch den Einsatz der Emulgatoren in gereinigter Form die Feinverteilung des Wassers im Treibstoff wesentlich verbessert. Dabei konnte anhand der erfindungsgemäßen Kraftstoffe die überraschende Erkenntnis gewonnen werden, daß die Güte der Feinverteilung des Wassers in einem Treibstoff offenbar nicht ausschlaggebend für die Wirksamkeit des Treibstoffs ist, daß aber für die Handhabung und den technischen Ablauf der Lagerung und Zuführung des Treibstoffs zum Verbrennungsraum die Güte der Feinverteilung des Wassers im Kraftstoff entscheidend ist für seine Gebrauchstüchtigkeit.

Die neuen Treibstoffe sind dazu geeignet, den Energieaufwand in unseren Motorfahrzeugen zu erniedrigen, den Schadstoffausstoß zu vermindern, die Gefahr durch Bleitetraalkyle und Scavenger (Dichloräthan, Dibromäthan, vgl. Chemiker-Zeitung 97 (1973), Nr. 9, S. 463) zu beseitigen, korrosionshemmend zu wirken, ohne dabei technisch einen größeren Aufwand für Änderungen an den Fahrzeugen zu erfordern. Es kann lediglich erforderlich werden, daß zur Anpassung an die etwas höhere Dichte geringfügige Korrekturen am Schwimmer oder den Düsen des Vergasers vorgenommen werden.

Le A 19 326

030026/0256

Ein weiterer Vorteil der Emulgatoren und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthaltenden erfindungsgemäßen Kraftstoffe besteht darin, daß ihre elektrostatische Aufladung stark herabgesetzt ist, so daß eine wesentliche Gefahr beim Umgang mit Treibstoffen herabgesetzt wird (vgl. Haase, Statische Elektrizität als Gefahr, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968, insbesondere Seite 69, 96 - 99, 114 und 115). Die elektrostatische Aufladung der erfindungsgemäßen Treibstoffe ist so gering, daß keine gefährlichen Entladungen mehr auftreten können. Das verwendete Normalbenzin zeigt bei 20°C für den spezifischen Durchgangswiderstand Werte um $1 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, der erfindungsgemäße Treibstoff dagegen weist im allgemeinen einen spezifischen Durchgangswiderstand von kleiner als $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, beispielsweise $1 \cdot 10^7$ bis $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, auf. Bevorzugt beträgt der spezifische Durchgangswiderstand der erfindungsgemäßen Kraftstoffe $1 \cdot 10^8$ bis $9 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Bei Werten von unter $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ findet keine Gefährdung durch elektrostatische Aufladung beim Abfüllen, Umfüllen und Auslaufen mehr statt.

Beispiel 1

Ein Treibstoff folgender Zusammensetzung wurde zum Betreiben eines Opel Kadetts (1,1 l Hubraum, 45 PS) verwendet:

- 5 72 % handelsübliches Normalbenzin,
 1,25 % Linevol 91 mit 3 Mol Äthylenoxid (ein
 synthetischer Alkohol mit geringen An-
 teilen an verzweigter Kette von 9, 10
 und 11 C-Atomen);
- 10 1,25 % Linevol 91 + 7 Mol Äthylenoxid (ÄO)
 (bei beiden Emulgatoren waren zuvor durch
 Waschen mit Wasser von den Begleitstof-
 fen, wie Polyglykolen und Katalysator-
 salzen, befreit worden)
- 15 0,5 % Kokosfettsäureamid + 1 Mol ÄO werden
 miteinander gemischt. Unter Rühren läßt
 man
- 25 % Wasser (dest. oder vollentsalzt) einlau-
 fen und rührt nach der letzten Zugabe
- 20 10 - 20 Sek. nach (d.h. bis jeder Teil des Inhaltes
 des Gefäßes umgewälzt wurde). Man erhält eine milchi-
 ge, stabile Emulsion, die eine Viskosität von 27 PA s
 aufwies. Der spezifische, elektrische Durchgangswider-
 stand lag bei $5 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.
- 25 Der Wagen wurde auf einem Rollenprüfstand 15 Minuten
 bei 100 km/h getestet. Der Widerstand auf den Rollen
 wurde mit 20 kg eingestellt. Der Schwimmer im Verga-

Le A 19 326

030026/0256

ser wurde der Dichte des Treibstoffes von 0,797 bei 20°C entsprechend auf 0,8 eingestellt. Die Messung des Verbrauches während dieses Versuches gab nach der Kennzeichnung auf 100 kg/h einen Verbrauch von 9,4 l dieses 72 % Benzin enthaltenden Treibstoffes. Im gleichen Fahrzeug wurde unter diesen Testbedingungen mit Benzin ca. 1 l Mehrverbrauch festgestellt.

Wurde der Treibstoff aus ungereinigten Emulgatoren hergestellt, so bildeten sich kurze Zeit nach der Emulgierung zwei Schichten, die aus einer W/O- und einer O/W-Emulsion bestanden. Die Schichten waren zwar durch mechanische Einwirkung wieder zu emulgieren, bildeten aber auf längere Zeit keine stabile Emulsion mehr.

Die verwendeten Emulgatoren wurden nach den folgenden Methoden gereinigt: 100 g des mit 7 Mol Äthylenoxid umgesetzten synthetischen C₉₋₁₁-Alkohols werden mit 100 g Wasser vermischt und das aus dem Oxiäthylierungskatalysator stammende Alkali (ca. 0,2 %) wird mit Schwefelsäure neutralisiert. Die neutrale Lösung wird auf 98 - 100°C erhitzt. Nach einer Stunde können die zwei gebildeten Schichten getrennt werden. Oben befindet sich die wässrige Schicht mit dem Kaliumsulfat (ca. 0,5 g) und den Polyglykoläthern (ca. 4 g), unten kann die viskose, etwa 60 %ige Emulgatorlösung abgezogen werden. Durch Destillation des Wassers und Trocknung im Vakuum kann der gereinigte Emulgator mit ca. 95 g gewonnen werden.

Le A 19 326

030026/0256

Der Emulgator enthält nur noch 0,006 % Asche und weniger als 0,2 % Polyglykoläther.

Beispiel 2

5 Der Treibstoff nach Beispiel 1 wurde mit 5 % Methanol (bezogen auf die Gesamtmenge) gut verrührt. Die Emulsion blieb stabil, war jetzt gegen Temperaturen unter 0°C geschützt und konnte wie oben beschrieben eingesetzt werden.

Beispiel 3

10 Ein handelsübliches Normalbenzin wurde mit

2,25 % Linevol 91 mit 7 Mol Äthylenoxid (gewaschen nach dem Verfahren über die Toluollösung)

15 0,75 % Kokosfettsäureamid + 1 Mol Äthylenoxid versetzt.

20 Unter Rühren läßt man 25 % Wasser, das keine mineralischen Bestandteile enthält, einlaufen. Nach 5 % hat man noch eine klardurchsichtige Emulsion, die dann mit zunehmender Wassermenge in eine milchige, stabile Emulsion übergeht, die wie in Beispiel 1 eingesetzt werden kann.

Die Reinigung des Emulgators erfolgt nach diesem Verfahren: 100 g des mit 7 Mol Äthylenoxid umgesetzten synthetischen C₉₋₁₁-Alkohols werden mit 10 g

Le A 19 326

030026/0256

16
- 14 -

Wasser vermischt und das Alkali des Oxiäthylierungs-
katalysators wird mit Essigsäure neutralisiert. Die
Lösung wird mit 100 ccm Toluol verrührt. Aus der trü-
ben Mischung trennt sich nach 1 - 3 Stunden 7,5 g
5 einer wäßrigen Schicht ab, die 4 g Polyglykoläther
und ca. 0,5 g Kaliumacetat enthält. Nach Destillation
des Toluols, das gleichzeitig das Wasser austreibt,
erhält man ca. 95 g des gereinigten Emulgators.

Beispiel 4

10 Man nimmt ein bleifreies Normalbenzin und verwendet
die Emulgatoren nach Beispiel 3, d.h.

92 % bleifreies Normalbenzin
2,0 % gereinigter Emulgator aus Linevol 91 +
7 AO
15 0,65% Kokosfettsäureamid + 1 AO

und rührt in dem Maße 5,3 % Wasser ein, wie es ohne
Trübung aufgenommen wird. Der durchsichtige, schwach-
opaleszierende Treibstoff eignet sich als bleifreier
Treibstoff für den Antrieb eines 55 PS FIAT 128 Fahr-
20 zeugs mit 1160 cm Motor (Verdichtung 1:9,2), der üb-
licherweise mit Superkraftstoff betrieben wurde. Beim
Anfahren und Beschleunigen aus niedriger Geschwindig-
keit konnte kein Klopfen beobachtet werden, wie es
bei Normalbenzin sonst üblich war.

Le A 19 326

930026/0256

17
- 16 -

Beispiel 5

Aus einem bleifreien Normalbenzin wurde mit folgenden Emulgatoren ein Treibstoff hergestellt:

- 5 72 % bleifreies Normalbenzin,
 2,2 % Ölsäureamid + 7 Mol KO,
 0,8 % Linevol 91 + 3 Mol KO (beide gereinigt
 von Nebenprodukten) werden vermischt
 und
25 25 % Wasser unter Rühren einemulgiert.

- 10 Man erhält einen milchigen Treibstoff, der wie in
 Beispiel 4 einsetzbar ist und nicht zur Abscheidung
 von wässrigen Bodensätzen neigt.

- 15 Noch stärker als bei den oxiäthylierten Alkoholen
 macht sich bei den oxiäthylierten Amiden in der ge-
 reinigten Form bemerkbar, daß sich der zur Reprodu-
 zierung wichtige Trübungspunkt der 1 %igen wässrigen
 Lösung nicht darstellen läßt, wenn das Wasser ver-
 wendet wird, das im Treibstoff Verwendung findet
20 (< 5 ppm Mineralsalze, oder Leitfähigkeit < 4,0
 Siemens). Es ist zu empfehlen, für die Bestimmung
 200 ppm Kochsalz zuzusetzen.

Beispiel 6

- 25 Ein bleifreies Normalbenzin wird zur Herstellung
 eines Treibstoffes folgender Zusammensetzung be-
 nutzt:

Le A 19 326

030026/0256

18
- 16 -

5 70,5 % Benzin,
 1,1 % Linevol 91 + 3 Mol KO,
 1,1 % Linevol 91 + 7 Mol KO,
 0,8 % Kokosfettsäureamid + 1 Mol KO
 (die Emulgatoren in der gereinigten
 Form eingesetzt),
 1,5 % Isobutanol werden vermischt und bei
10 - 13°C werden 25 % Wasser langsam untergerührt. Man
erhält einen Treibstoff mit einer Viskosität von 13 Pa s,
10 die sich auch bei Temperaturen bis -10°C nur unwesent-
lich verändert.

Beispiel 7

15 Zur besseren Handhabung der Emulgatoren kann man auch
3 Teile Emulgator in der in Beispiel 6 genannten Zu-
sammensetzung mit 3 Teilen Benzin und 3 Teilen Wasser
zu einer klaren Lösung vermischen. Dann werden 70,5 %
Benzin, 1,5 % Isobutanol und 9 % vorgenanntes Gemisch
zusammendosiert und über eine geeignete Mischkammer
20 können in einen Strom dieser Mischung 22 % Wasser zu-
gemischt werden. Hierbei wird das Wasser durch den
Wirbelvorgang in der Mischkammer emulgiert.

25 Mit dem derart gewonnenen Treibstoff wurde ein 1,7 l
Opel Rekord betankt, der im Vergaser einen von 28 auf
26 verengten Luftkanal eingesetzt erhalten hatte. Das
Fahrzeug verhielt sich im Stadtverkehr gefahren normal
und zeigte keine merkbaren Veränderungen. Die CO-Ab-
gaswerte lagen bei diesem über 3 Jahre in Betrieb

Le A 19 326

030026/0256

13

- 17. -

befindlichen Wagen 1 % niedriger als vorher mit Superbenzin gemessen.

Beispiel 8

5 Ein handelsübliches Normalbenzin wurde mit folgenden Emulgatoren und Lösungsmitteln zu einem Treibstoff formiert:

1,2 % Linevol 91 + 3 Mol AO,
 1,2 % Linevol 91 + 7 Mol AO,
 0,6 % Kokosfettsäureamid + 1 AO
 10 (die Emulgatoren in der gereinigten Form),
 5 % Lösungsmittelgemisch (Methanol:Isobutanol:2-Äthylhexanol = 84:10:6),
 67 % Benzin wurden gemischt und langsam mit
 25 % Wasser zu einem niedrig-viskosen
 15 Treibstoff verrührt, der wie in Beispiel 7 einsetzbar war, aber bei -10°C ein noch günstigeres Viskositätsverhalten zeigte.

Beispiel 9

20 Für die Verwendung in einem Kraftfahrzeug mit Dieselmotor wurde folgender Treibstoff mit einem handelsüblichen Dieselöl eingestellt:

In 70,1 Teile Dieselöl wurden
 2,6 Teile Nonylphenol mit 6 Mol Äthylenoxid (das

Le A 19 326

030026/0256

sich im Dieselöl löste, während das ungereinigte Produkt trübe blieb).

0,3 Teile Kokosfettsäureamid mit 1 Mol AO gelöst und

5 27 Teile Wasser einemulgiert.

Hiermit ließen sich einwandfreie Fahrerergebnisse erzielen. Das Fettsäureamid-Derivat führt u.a. zu einem guten Rostschutz in Tank und Leitungen.

Beispiel 10

10 Eine Benzinemulsion aus

0,9 % nichtionischem Emulgator,
Cetyl-Stearyl-Alkohol mit 12 Mol Äthylen-
oxid

15 2,1 % Ricinolsäuremonoglycerid werden in 72 %
Benzin gelöst. In die Lösung werden 25 % Wasser ein-
emulgiert. Wenn der Emulgator ungewaschen eingesetzt
wurde, zeigte eine 0,001 cm dicke Schicht nach 2
Stunden eine Lichtabsorption von 0,44 ($\lambda =$
20 700 m μ) und nach 24 Stunden eine milchige, wasser-
reiche Schicht unten, die nach Umrühren etwa ähnlich
ungünstige Werte wie oben in der Absorption zeigten.

Die Benzinemulsion mit gewaschenem Emulgator wies eine
Absorption von 0,30 auf und bildete nach 24 Stunden nur
wenige mm einer benzinreicheren Oberfläche. Nach dem
25 Umrühren wurde eine Emulsion gleicher Absorption
erhalten.

Le A 19 326

030026/0256

Zur Auswirkung der Reinigung auf die Stabilität kann man auch folgende Vermischung heranziehen.

Der gleiche nichtionische Emulgator aus Cetyl-Stearylalkohol mit 12 Mol Äthylenoxid wurde zu 10 %
5 in Dieselöl gelöst und zur Klarstellung wurden 0,5 cm Wasser zugegeben.

Der ungewaschene Emulgator zeigt eine bleibende Trübung, der gewaschene Emulgator löst sich klar auf.

10 Bei weiterer Emulgierung von 4,5 cm Wasser führt der ungewaschene Emulgator zu einer galertartigen, trüben, unbeständigen Emulsion. Der gewaschene Emulgator bildet in diesem System eine strukturviskose, beständige, klare Lösung mit Tyndall-Effekt, die
15 mit den restlichen Komponenten zum Treibstoff vermischt werden kann.

Beispiel 11

Eine Treibstoff-Formulierung mit 72 % Normalbenzin, 0,9 % Kokosfettsäuremonoäthanolamid (technisches Gemisch aus der Herstellung aus 1 Mol Kokosfett mit 2
20 Mol Äthanolamin bei 160 - 170°C, ca. 5 Stunden umgesetzt), 2,1 % gereinigten, nichtionischen Emulgator aus Abietinsäure mit 12 Mol Äthylenoxid und 25 % Wasser einemulgiert. Man erhält einen dünnflüssigen,
25 stabilen Treibstoff.

Le A 19 326

030026/0256

2854437

22

- 22 -

5 Wird dagegen die Emulgierung mit Hilfe eines ungewaschenen Emulgators, der von der Herstellung und durch Umesterungsreaktionen her ca. 10 - 12 % Polyglykoläther enthält vorgenommen, so wird eine Emulsion erhalten, die schon nach 15 Minuten ca. 20 % einer stark wasserhaltigen, milchigen Schicht unten absetzt. Wenn diese Schicht zuerst aus dem Fahrzeugtank abläuft und in den Vergaser gelangt, erfolgt keine Zündung mehr.

Le A 19 326

030026/0256

